

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139747

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 7 C 233/13		C 0 7 C 233/13	
C 0 8 F 120/56		C 0 8 F 120/56	
C 0 8 J 5/18	C E R	C 0 8 J 5/18	C E R
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/312	A
21/312		G 0 3 F 7/027	5 0 3
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平8-312953

(22) 出願日 平成8年(1996)11月8日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年5月10日  
社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集45巻3  
号」に発表

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(71) 出願人 596169668

宮下 徳治

宮城県仙台市太白区茂庭台3丁目16-27

(72) 発明者 宮下 徳治

宮城県仙台市太白茂庭台3丁目16-27

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

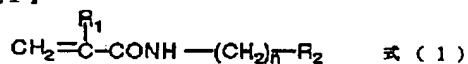
(54) 【発明の名称】 N-ポリフロロアルキル置換 (メタ) アクリルアミドおよびこの重合体を用いた高分子膜

(57) 【要約】

【課題】本発明の目的は、物理的強度、安定性、均一性の改良された累積膜および高分子累積膜を提供すること、これらの改良された特性を持ちかつ潤滑性、撥水性に優れた高分子膜を提供することである。

【解決手段】式(1)で示される化合物、該化合物および該化合物の重合体を用いた単分子膜、累積膜および高分子膜。

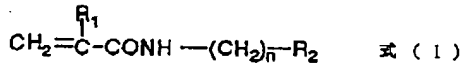
【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】式(1)で表される化合物。

【化1】



(式中nは0～2を表し、R<sup>1</sup>はHまたはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1から～14のペルフロロアルキル基を表す。)

【請求項2】R<sup>2</sup>が炭素数5～14のペルフロロアルキル基である請求項1記載の化合物。

【請求項3】請求項1記載の化合物を用いた単分子膜および累積膜。

【請求項4】請求項1記載の化合物を用いた累積膜よりなるレジスト。

【請求項5】請求項1記載の式(1)で表される化合物からなる重合体。

【請求項6】請求項1記載の式(1)で表される化合物の単量体が5～1000分子重合してなる重合体。

【請求項7】請求項5記載の重合体を用いた単分子膜および累積膜。

【請求項8】請求項5記載の重合体を用いた高分子膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、本発明はN-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドおよびN-ポリフロロアルキル置換メタアクリルアミド(以下N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドと略記する)、該化合物および該化合物の重合体を用いた単分子膜、累積膜および高分子膜に関する。

【従来の技術】

【0002】ステアリン酸等に代表される高級脂肪酸等の両親媒性の化合物が水面上で分子一つの厚さを有する単分子膜を形成することは知られており、その単分子膜を固体基板に移し取ることにより形成される分子累積膜はラングミュア-ブロッジェット膜(以下LB膜と略称することがある。)と呼ばれ分子レベルの膜厚の制御や分子を規則的に並べた有機超薄膜の製造法として注目されている。

【0003】従来、LB膜形成材料は、1)ステアリン酸等の高級脂肪酸およびフッ素含有高級脂肪酸等の低分子化合物、2)ω-トリコセン酸等の高級不飽和脂肪酸、長鎖アルキルジアセチレン誘導体および長鎖アルキルアクリルアミド等の重合性化合物、3)ペルフロロアルキル基含有アリルアミンおよび長鎖フロロアルキル側鎖とオキシランラジカルとを含むポリマー等の高分子化合物等が知られているが、機能材料として用いる場合次のような問題があった。

【0004】低分子化合物から得られた膜、例えば比較的良好な累積膜が形成されるとされているオクタデシルメタクリレートで得られた単分子膜でも、その表面圧は

25dyne/cmと低く、膜の安定性が問題である。このように従来知られている低分子化合物から得られた単分子膜を累積した累積膜には物理的強度、安定性、均一性に問題があった。また、重合性化合物を累積して膜とした後重合を行い高分子膜とする場合は収縮が起こることが問題である。

【0005】物理的強度、安定性等が良好なLB膜を得るためには高分子化合物を累積膜とする方が好ましいと考えられるが、一般的に高分子化合物は水面上に単分子膜を形成し難く、分子が凝集した多分子膜となるため分子累積による薄膜形成が困難である。

【0006】低分子化合物でLB膜を形成したのち重合しても収縮を起こさない高分子LB膜を形成する方法については、公開昭62-260140号に記載されているが、高分子を累積する方法ではなくかつ2次元的に架橋可能なものではなかった。また、潤滑性、撥水性の機能については明かにされていなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、物理的強度、安定性、均一性の改良された累積膜および高分子累積膜を提供すること、これらの改良された特性を持ちかつ潤滑性、撥水性に優れた高分子膜を提供することである。

【0008】

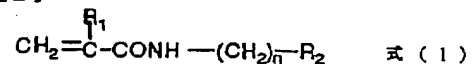
【課題を解決するための手段】本発明者らは水面上にて安定な単分子膜を形成する化合物の分子設計に基づき研究した結果、(i)N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドおよび該化合物の重合体が良好な単分子膜を形成すること、(ii)該単分子膜を固体基板に累積することにより良好な累積膜が形成されること、(iii)N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドおよびこの重合体を用いることを特徴とする高分子薄膜は優れた機械的強度、耐溶剤性、撥水撥油性、潤滑性、防食性、耐プラズマ性を有すること、さらに(iv)N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドからなる単分子膜および累積膜に光を照射することにより溶媒不溶性高分子薄膜を形成することができ、この不溶性を利用することにより微細パターン形成が可能であることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、この発明は以下の構成を有する。

(1)式(1)で表される化合物。

【0010】

【化2】



【0011】(式中nは0～2を表し、R<sup>1</sup>はHまたはメチル基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1～14のペルフロロアルキル基を表す。)

(2)  $R^2$ が炭素数5～14のペルフルオロアルキル基である前記(1)項記載の化合物

(2) 前記(1)項または(2)項記載の化合物を用いた単分子膜および累積膜。

(3) 前記(1)項または(2)項記載の単分子膜および累積膜よりなるレジスト。

(4) 前記(1)項または(2)項記載化合物の重合体。

(5) 前記(1)項または(2)項記載の式(1)で表される化合物を5～1000分子重合した重合体。

(6) 前記(4)項および(5)項記載の重合体を用いた単分子膜および累積膜。

(7) 前記(4)項および(5)項記載の重合体を用いた高分子膜。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施態様を示す。

【0013】(N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドの合成) 本発明の化合物であるN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドの合成は下記の2工程、即ち(a)ポリフロロアルキルアミンの合成、(b)N-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドの合成からなる。次に各工程について詳しく説明する。

【0014】工程(a)のポリフロロアルキルアミンの合成は次のように行うことができる。式(1)で示されるN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドのうち、 $n=1$ および $n=2$ であるものは次の方法により合成することができる。 $n=0$ のものは市販されているものを用いることができる。

【0015】2-(ペルフロロアルキル)アルキルアイオダイドとソジウムアジドより対応する2-(ペルフロロアルキル)アルキルアジドを得たのち、リチウムアルミニウムハイドライドで還元し対応するアミン化合物を得ることができる。

【0016】工程(b)のN-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドの合成は次のように行うことができる。工程(a)で得られたポリフロロアルキルアミンとアクリル酸クロリドとを触媒の存在下反応させて対応するN-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドを得ることができる。さらに得られた化合物をヘキサンを用いて再結晶することにより高純度品を得ることができる。

【0017】(N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドを用いた単分子膜および累積膜の作製) N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドをフロソ系溶剤に溶解した溶液を水槽の水面上に必要量滴下し、テフロンバリアーを用い一定速度で圧縮し単分子膜を形成させる。溶解するN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドは単一の化合物であることが望ましい。 $R^2$ の炭素数が4以下であると膨張膜を形成しやすくなるので、 $R^2$ は5以上であることが好ましい。

【0018】単分子膜が形成されているか否かは、膜面

積より算出される一分子当たりの占有面積と表面圧を測定することで判る。この関係は後述の実施例2に示すが本化合物から得られた膜は崩壊圧の高い、分子が密に充填した単分子膜である。ここで用いられる溶剤としてはフロソR113、フロソR112、フロソR114B2等のフロソ系溶剤が挙げられるが、膜作製時の溶剤蒸発速度の観点から言って特にフロソR113( $CCl_2F_2$ )が好適である。

【0019】次いで固体基板(ガラス板、石英、シリコンウェハー、金、等)を繰返し上昇、下降することにより基板の両面に該単分子膜を累積しLB膜を形成する。

【0020】(N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドの累積膜を用いたレジストの作成) 上記操作で得られる累積膜は光等を照射することにより重合体累積膜を形成するので光架橋レジスト材料として用いることができる。該累積膜は紫外線領域にUV吸収があることから光源としては紫外線、遠紫外線を好適に用いることができる。具体的には高圧水銀灯やキセノンランプを用いることができる。

【0021】光露光によりレジストを作成する場合は直接或いはフォトマスクを用いて、所定の面積(パターン)を照射し、次いで露光を行った累積膜をフロソ系溶剤等に浸漬し現像する。必要があればこの後リンス液で溶剤を洗い、チソガス或いは乾燥空気で乾燥する。未露光部分は溶解し、露光部分は架橋が進行しパターンが得られ、ネガレジストを得ることができる。ここで用いる溶剤にはフロソR113、フロソR113、テトラヒドロフラン、トリフロロ酢酸、およびこれら溶剤とフロソ系アルコール(例えばヘキサフロロイソプロピルアルコール)との混合溶剤が好適である。混合溶剤の混合比率は容積%でフロソ系アルコール5～20%が好適である。現像時間は用いる現像液によって異なるが数10秒～数分間を要する。

【0022】本累積膜は露光による未露光部と露光部との溶剤に対する溶解性が大きく異なり鮮明なパターンを描かせる事ができる。且つ膨潤や基板との剥離は起こらないので良好なレジストとなる。

【0023】本発明の累積膜は分子が一定方向に規則的に配列しているため本累積膜に紫外線光を照射することにより本化合物中の架橋グループが2次的に且つ定量的に架橋し溶剤不溶性の高分子超薄膜が形成される点で従来の化合物にない優れた特性を有する。この優れた性能を活かす用途としてフロソ不溶性の撓水性高分子薄膜、紫外線光レジスト等を挙げることができる。

【0024】(N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミド重合体の合成)  $\alpha$ ,  $\alpha$ -アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略記することがある。)を開始剤とし、60℃のテトラヒドロフラン溶剤中においてN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドを

ラジカル重合することによりN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミド重合体を合成することができる。得られる重合体をフロンR113に溶解したのち大過剰のベンゼン中に投入し再沈澱して精製し、その後室温で減圧乾燥することにより高純度品を得ることができる。

【0025】(N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミド重合体を用いた単分子膜および累積膜の作製。)前記のN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドの累積膜の作成と同様にしてN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミド重合体の累積膜を作成することができる。本発明のN-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミド重合体を用いて作成した単分子膜は崩壊圧が高く、該重合体が密に充填した単分子膜である。重合体は5~1000の分子が重合したものが好ましい。5分子以下であると耐溶解性が低下する等好ましくなく、1000分子以上になると良好な膜が作成できなくなることがある。 $R^2$ が4以下になると膨張膜を形成するので、N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドとして $R^2$ が5以上のものがより好ましい。

【0026】該重合体を溶解する溶剤としてはフロンR113、フロンR112、フロンR114B2等のフロン系溶剤が挙げられるが、このうち膜作製時の溶剤蒸発速度の観点から言って特にフロンR113が好適である。上記の操作で得られた単分子膜を固体基板(ガラス板、石英、シリコンウェハー、金、等)に累積する、即ち固体基板を上昇、下降を繰り返し基板の両面に累積することによりLB膜が形成する。

【0027】本発明の重合体を用いると、固体基板の上昇、下降のいずれの時に膜が基板に付着するY膜を形成することができ、この結果優れた安定性を示す。また累積比は約1であり理想的な状態で累積できる。且つ累積を繰り返しても累積比は殆ど変化せず安定に累積できる。

【0028】本発明の重合体から得られた膜はフッ素含有アルキル基を有するので良好な耐食性と特に優れた撥水性および潤滑性を有している。これらの特性を発揮させる用途として種々の機能素子、磁気ヘッド等の保護膜、潤滑膜、表面改質膜、種々の材料への表面コーティング剤、等が可能である。また、本発明の重合体の溶液を塗布することによっても、機械的強度、潤滑特性にすぐれた潤滑膜、高撥水性高分子膜を作成することができる。

【0029】

【実施例】以下実施例により本発明を説明する。

【0030】実施例1

N-1H,1H-ヘプタフロロブチルアクリルアミド(以下 $C_3F_7AA$ と略記することがある。)の合成: 2gの1H,1H-ヘプタフロロブチルアミンと1.5ml

のトリエチルアミンを脱水ジクロロメタン50mlに溶解し、攪拌しながら0.89mlのクロロイルクロリドを滴下した。反応の進行は薄層クロマトグラフィーにて追跡した。反応終了後、有機相を分液ロートに入れ、希塩酸、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水の順で洗浄後、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶剤を減圧下溜去し、得られた固体をヘキサンで再結晶した。得られた結晶はN-1H,1H-ヘプタフロロブチルアクリルアミド( $C_3F_7AA$ )を得た。収率は77%であった。

【0031】実施例2

N-1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド(以下 $C_7H_{15}AA$ と略記することがある。)の合成: 実施例1中の1H,1H-ヘプタフロロブチルアミンを1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアミンに置き換えた以外は実施例1と同様の条件での反応および後処理を行いN-1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド( $C_7F_{15}AA$ )を得た。収率は70%であった。

【0032】実施例3

N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(以下 $C_{10}F_{21}AA$ と略記することがある。)の合成: 6gの2-(ペルフロロデシル)エチルアイオダイドに対して8.6gのソジウムアジドをN-ジメチルホルムアミド溶媒100ml中に混合し、懸濁のまま5時間還流した。反応生成物を分液ロートに入れ、蒸留水で洗浄後分液し、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥した後、溶剤を減圧下溜去し2-(ペルフロロデシル)エチルアジド5gを得た。次いで得られたアジド化合物5gを脱水エーテル200ml中、リチウムアルミニウムハイドライド0.64gで還元して2-(ペルフロロデシル)エチルアミン( $C_{10}F_{21}AA$ )を得た。次に上記操作で得られた2-(ペルフロロデシル)エチルアミン1.6gと0.64mlのトリエチルアミンを脱水ジクロロメタン50mlに溶解し、攪拌しながら0.35mlのクロロイルクロリドを滴下した。反応の進行は薄層クロマトグラフィーにて追跡した。反応終了後、有機相を分液ロートに入れ、希塩酸、希炭酸ナトリウム水溶液および蒸留水の順で洗浄した後、有機相を無水硫酸ナトリウムで脱水乾燥し、減圧下溶媒を溜去したのち、得られた固体をヘキサンで再結晶した。得られた結晶はN-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミドであり、収率は40%であった。またこの結晶の融点は93.4℃であった。本化合物の赤外線吸収(IR)スペクトルを図1に示す。

【0033】実施例4

N-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミドの合成(以下 $C_8F_{17}AA$ と略記することがある。): 実施例3中の2-(ペルフロロデシル)エチルアイオダイドを2-(ペルフロロオクチル)エチルアイ

オダイドに置き換えた以外は実施例3と同様の条件で反応および後処理を行いN-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミド(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA)を収率45%で得た。

#### 【0034】実施例5

累積膜の作成：N-ポリフロロアルキル置換(メタ)アクリルアミドを用いた累積膜を下記のように作成した。

・N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)の累積膜の作成

測定に(株)USI製のFilm Balance Controller FSD-110を使用し、20℃に保持した水槽上に本発明のN-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミドを95%のフロンR113と5%のヘキサフロロイソプロピルアルコールとの混合溶剤に溶解した溶液(濃度10<sup>-3</sup>mol/l)を200μl滴下し、テフロンバリアーを用い一定速度(14cm<sup>2</sup>/min.)で圧縮し、膜面積より算出される一分子当たりの占有面積と表面圧を測定した。その関係を図2に示す。図中においてN-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミドはC<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AAと略記して示した。図2より崩壊圧の高い、分子が密に充填した一分子の膜(単分子膜)が形成しているのが判る。次に膜の表面圧が35mN/mになるようにテフロンバリアーで圧縮しながら、ジクロロジメチルシランで疎水処理を行ったスライドガラスを10mm/min.の速度で上下して累積を行った。上昇時、下降時ともおよそ1.0の累積比でガラス基板上に単分子膜を移し取ることができ累積膜が得られた。このような条件を保ちつつ上昇、下降を繰り返すことで基板の両面に片面40層の累積膜を作製した。

【0035】・N-1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミドを用いた累積膜を下記のように作成した。上記操作と同様の操作によりN-1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド(C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)を用い40層の累積膜を作成し、占有面積と表面圧を測定した。その関係を図2に示した。図中においてN-1H,1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミドはC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AAと略記して示した。・N-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミドを用いた累積膜を下記のように作成した。上記操作と同様の操作によりN-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA)を用い片面40層の累積膜を作成し、占有面積と表面圧を測定した。その関係を図2に示した。図中においてN-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミドはC<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AAと略記して示した。

#### 【0036】実施例6

N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)を用い、上記実施例5と条件を同じくして作成した石英基板上の累積膜(40層)にウシオ(株)製/500Wのキセノンランプを用い、15分、

30分、45分、60分と時間を変えて密着露光を行った。次いでこの露光を行った累積膜をフロン113溶剤に1分間浸漬した所、未露光部分は溶解していたが30分以上露光した累積膜は溶解せずに膜が残っていた。即ち累積膜中の架橋グループが架橋し、溶剤不溶性の高分子超薄膜が形成されていた。次いで上記と同様、石英基板上の累積膜にキセノンランプを用い、15分、30分、45分、60分と時間を変えて露光を行い、それぞれの露光後の累積膜の可視-紫外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図3に示す。炭素-炭素二重結合に帰属される230nm付近の吸収が露光時間に比例して減少していることがわかる。

#### 【0037】実施例7

N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)を用い、上記実施例5と条件を同じくして、疎水処理を行ったシリコンウェハー上に40層の累積した累積膜を作製した。次いでキセノンランプを用い、この累積膜にフォトマスクを通して20分間密着露光した。次いでフォトマスクを取り外しフロン113で1分間その表面を洗浄した。未露光部は溶解し、露光部は高分子化が進行し、シリコンウェハー上に微細パターンが転写されていた。このパターンの光学顕微鏡観察より本累積膜がレジスト材料として充分実用し得ることを認めた。

#### 【0038】実施例8

N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)を用い、上記実施例5と条件を同じくして、疎水処理を行ったスライドガラス上に10層の累積膜を作製した。この膜上にマイクロシリンジを用いて微量の純水を滴下し接触角を測定した結果110度と高い値を示した。次いで臨界面張力を求めるために、種々のn-アルカンに対する接触角を求めZismanプロットを行い、臨界面張力を求めたところ9-10mN/mであった。通常のテフロンの表面張力が18mN/mであるのに比べかなり小さい値であることが明らかであり、従来にない高撓水性であることがわかった。接触角の測定にはNakamura Work Co. LTD製の接触角測定器を使用した。

#### 【0039】実施例9

N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)を用い、上記実施例5と条件を同じくして、疎水処理を行ったガラス基板上に10層の累積膜を作製した。次いで往復動摩擦試験機(新東科学(株)製Heiden-14D)を用いてこの単分子膜の動摩擦係数を測定し、連続11回往復動を行い摺動が安定する10回目の摩擦力から動摩擦係数を求めた結果0.1の値が得られた。比較のため行ったガラス基板の動摩擦係数が0.7であったのに比べて著しく減少していることが判った。

【0040】同様のテストを単分子膜(1層)および1

0層の累積膜重合体について実施した結果いずれについても動摩擦係数0.1の値が得られた。

#### 【0041】実施例10

N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体(以下poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AAと略記することがある。)の合成: N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド0.4gをTHF10mlに溶解し、開始剤としてAIBN0.014gを加え、凍結、排気、溶解のサイクルにより溶存酸素を除いた後、60℃の高温槽にて8時間重合を行った。重合体は沈澱物として得られた。重合体はフロンR113に溶かし、ジクロロメタンに沈澱することにより精製した。濾過により重合体を分離したのち、二日間室温にて減圧乾燥し、0.2gのN-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)を得た。得られた重合体のIRスペクトルを図4に示した。重合することによりモノマーに見られる二重結合に相当する1632cm<sup>-1</sup>の吸収が減少している。この重合体はTHF等の汎用溶剤に溶けないためGPC等による分子量測定が困難であったが、数十量体であると推定した。分子量はAIBN等の開始剤を増やしたり、ドデシルメルカプタン等を10<sup>-3</sup>mol/L程度使用することにより下げることができる。

#### 【0042】実施例11

N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)の累積膜の調製: N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミドに代えてN-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)とし、累積膜を10層とした以外は実施例5と同様にしてN-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体の単分子膜および累積膜を作成した。膜面積より算出される一分子当たりの占有面積と表面圧の関係を図5に示す。図5より崩壊圧の高い、分子が密に充填した一分子の膜(単分子膜)が形成しているのが判る。累積比は上昇時、下降時ともおよそ1.0であった。

#### 【0043】実施例12

実施例10と同様にして重合した、N-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体(以下poly-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>AAと略記することがある。)、N-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミド重合体(以下poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AAと略記することがある。)および2-(ペルフロロデシル)エチルアミン重合体(以下poly-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AAと略記することがある。)を用い、実施例11と同様に単分子膜および累積膜を作成し、一分子当りの占有面積と表面圧の関係を測定した。図5に占有面積と表面圧の関係を示した。

#### 【0044】実施例13

N-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA)、N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチル重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)およびN-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>AA)を用い、累積回数を除き実施例11と同様にして、疎水処理を行ったスライドガラス上に1~12層の累積膜を作製した。種々のn-アルカンに対する接触角を求めZismanプロットを行った。この結果、接触角はN-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA)およびN-1H, 1H-ペンタデカフロオクチル重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)を用いた3層以上の累積膜で110度と高い値を示し、臨界表面張力はそれぞれ9.11mN/mであり従来に比べて著しく撥水性が大きかった。N-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>AA)を用いた累積膜に対する接触角は95度であり、臨界表面張力は14mN/mであった。

#### 【0045】実施例14

N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアミド重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)、N-2-(ペルフロロオクチル)エチルアクリルアミド(poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA)を用い、累積回数を除き上記実施例11と同様にして、疎水処理を行ったガラス基板上に1, 2, 4, 6層の累積膜を作製し、動摩擦係数を測定した。荷重で連続11回往復動を行い揺動が安定する10回目の摩擦力から動摩擦係数を求めた結果1層~6層の累積膜で0.15の値が得られた。比較のため行ったガラス基板の動摩擦係数が0.7であったのに比べて著しく減少していることが判った。

#### 【0046】

【発明の効果】本発明の化合物は従来困難であった機能材料として利用可能な高分子累積膜の作成に好適である。特に潤滑膜、高撥水性膜、レジスト材料として好適である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】N-2-(ペルフロロデシル)エチルアクリルアミド(poly-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AA)のIR吸収スペクトル。

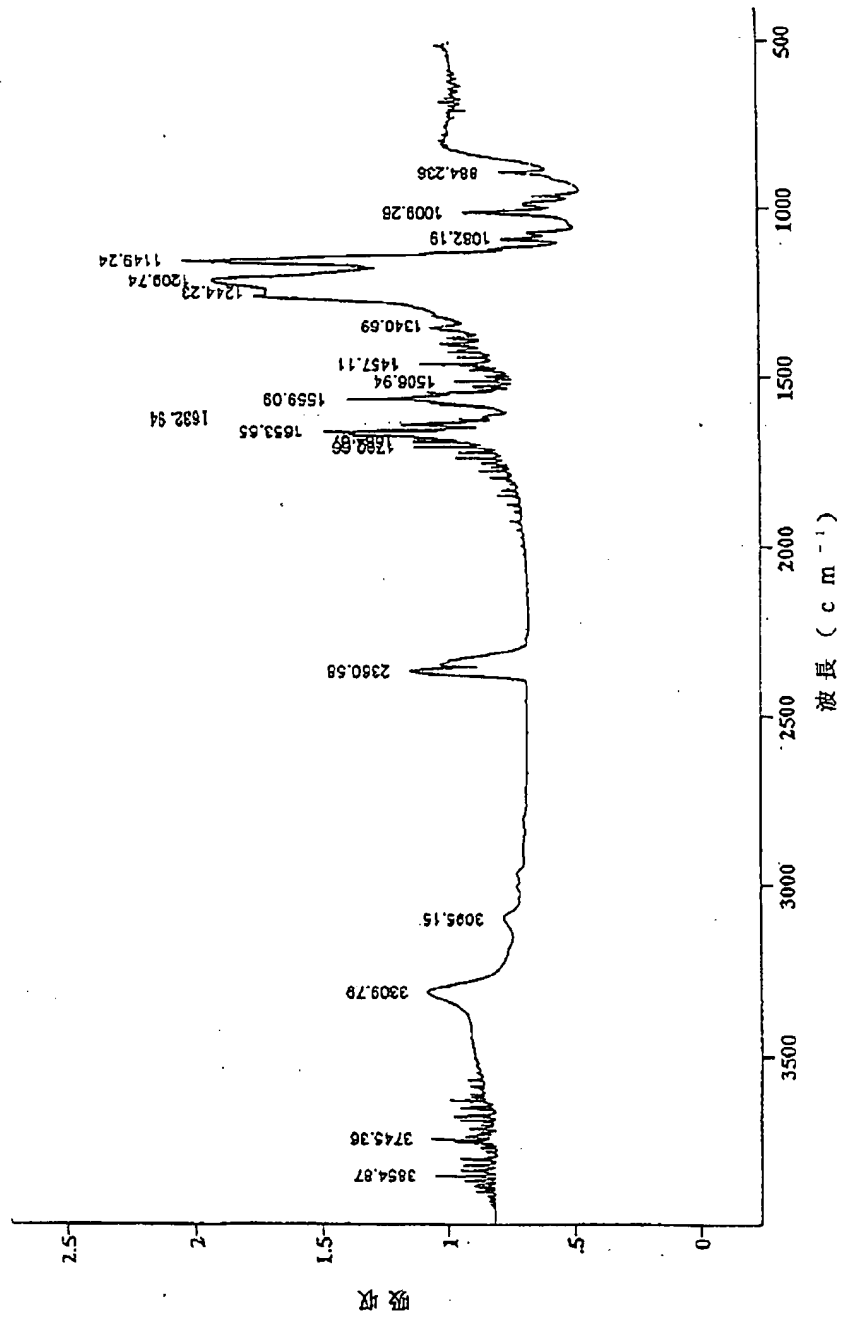
【図2】N-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドの表面圧-表面積曲線。

【図3】累積膜の光照射前後のUV吸収スペクトル。

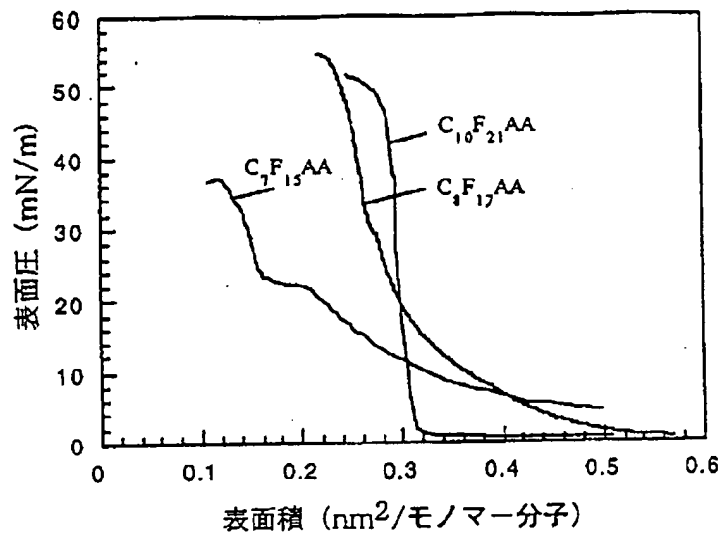
【図4】N-1H, 1H-ペンタデカフロオクチルアクリルアミド重合体(poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA)のIR吸収スペクトル。

【図5】N-ポリフロロアルキル置換アクリルアミド重合体の表面積-表面圧曲線。

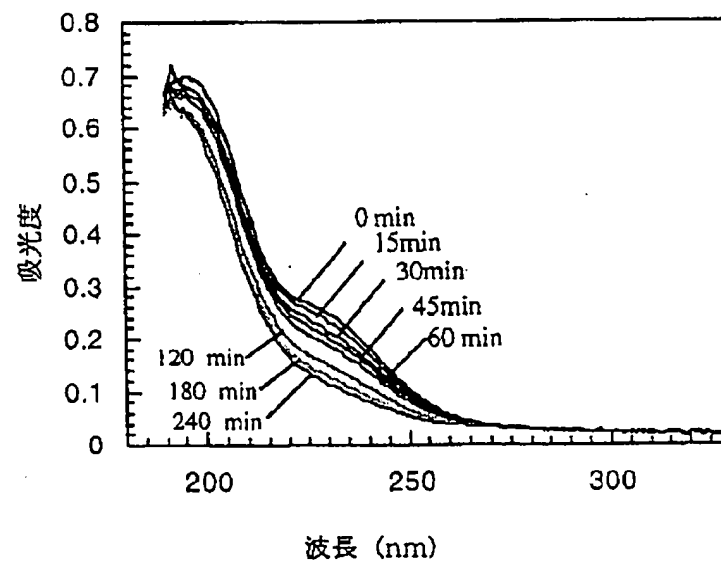
【図1】



【図2】

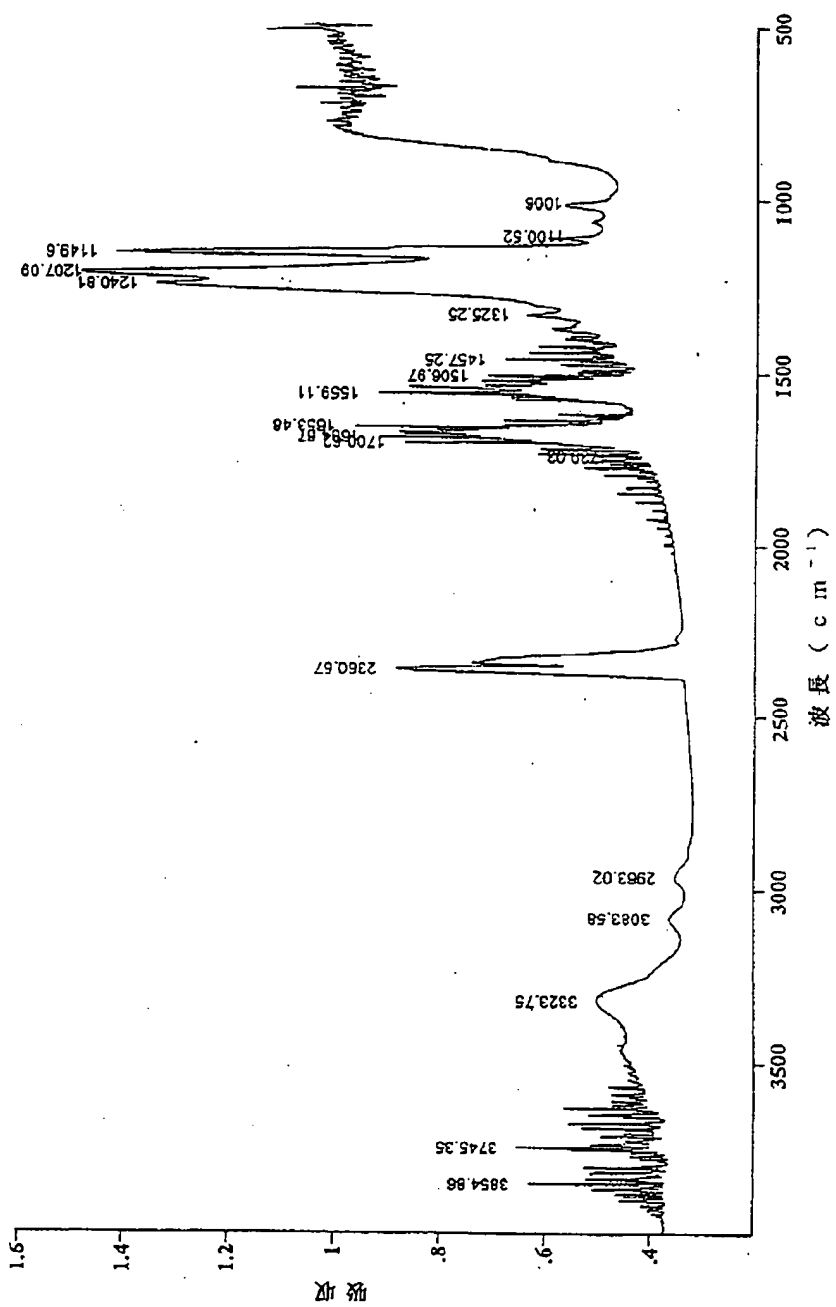


【図3】

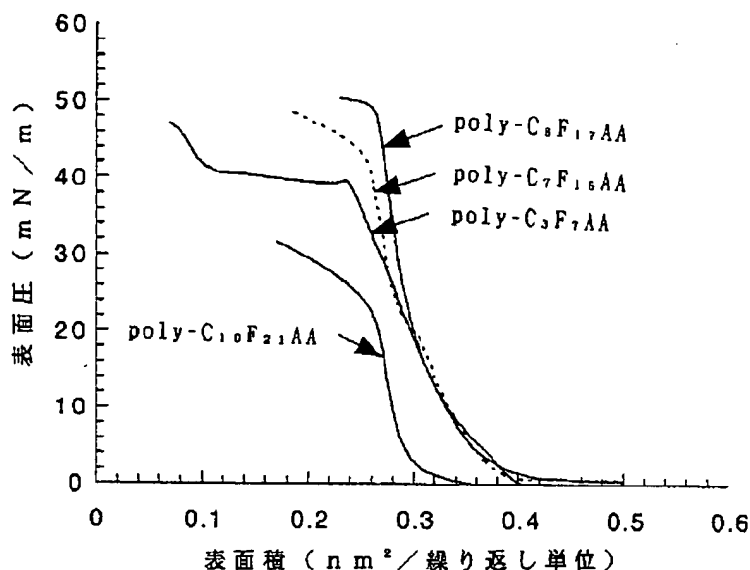




【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成9年4月4日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、N-ポリフロロアルキル置換アクリルアミドおよびN-ポリフロロアルキル置換メタアクリルアミド（以下N-ポリフロロアルキル置換（メタ）アクリルアミドと略記する）、該化合物および該化合物の重合体を用いた単分子膜、累積膜および高分子膜に関する。

【従来の技術】

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】実施例10

N-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（以下poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AAと略記することがある。）の合成：N-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド0.4gをTHF10mlに溶解し、開始剤としてAIBN0.014gを加え、凍結、排気、溶解のサイクルにより溶存酸素を除いた後、60℃の恒温槽にて8時間重合を行った。重合体は

沈澱物として得られた。重合体はフロンR113に溶かし、ジクロロメタンに沈澱することにより精製した。濾過により重合体を分離したのち、二日間室温にて減圧乾燥し、0.2gのN-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）を得た。得られた重合体のIRスペクトルを図4に示した。重合することによりモノマーに見られる二重結合に相当する1632cm<sup>-1</sup>の吸収が減少している。この重合体はTHF等の汎用溶剤に溶けないためGPC等による分子量測定が困難であったが、数十量体であると推定した。分子量はAIBN等の開始剤を増やしたり、ドデシルメルカプタン等を10<sup>-3</sup>mol/L程度使用することにより下げることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】実施例11

N-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）の累積膜の調製：N-2-（ペルフロロデシル）エチルアクリルアミドに代えてN-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）とし、累積膜を10層とした以外は実施例5と同様にしてN-1H、1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体の単分子膜および累積膜を作成した。膜面積

より算出される一分子当たりの占有面積と表面圧の関係を図5に示す。図5より崩壊圧の高い、分子が密に充填した一分子の膜（単分子膜）が形成しているのが判る。累積比は上昇時、下降時ともおよそ1.0であった。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】実施例12

実施例10と同様にして重合した、N-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体（以下poly-C<sub>7</sub>F<sub>7</sub>AAと略記することがある。）、N-2-（ペルフロロオクチル）エチルアクリルアミド重合体（以下poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AAと略記することがある。）および2-（ペルフロロデシル）エチルアクリルアミド重合体（以下poly-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>AAと略記することがある。）を用い、実施例11と同様に単分子膜および累積膜を作成し、一分子当たりの占有面積と表面圧の関係を測定した。図5に占有面積と表面圧の関係を示した。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】実施例13

N-2-（ペルフロロオクチル）エチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA）、N-1H, 1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）およびN-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>7</sub>AA）を用い、累積回数を除き実施例11と同様にして、疎水処理を行ったスライドガラス上に1～12層の累積膜を作製した。種々のn-アルカンに対する接触角を求めZismanプロットを行った。この結果、接触角はN-2-（ペルフロロオクチル）エチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA）およびN-1H, 1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）を用いた3層以上の累積膜で110度と高い値を示し、臨界表面張力はそれぞれ9、11mN/mであり従来に比べて著しく撥水性が大きいことがわかった。N-1H, 1H-ヘプタフロブチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>7</sub>AA）を用いた累積膜に対する接触角は95度であり、臨界表面張力は14mN/mであった。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】実施例14

N-1H, 1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）、N-2-（ペルフロロオクチル）エチルアクリルアミド（poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA）を用い、累積回数を除き上記実施例11と同様にして、疎水処理を行ったガラス基板上に1、2、4、6層の累積膜を作製し、動摩擦係数を測定した。荷重で連続11回往復動を行い摺動が安定する10回目の摩擦力から動摩擦係数を求めた結果1層～6層の累積膜で0.15の値が得られた。比較のため行ったガラス基板の動摩擦係数が0.7であったのに比べて著しく減少していることが判った。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】実施例14

N-1H, 1H-ペンタデカフロロオクチルアクリルアミド重合体（poly-C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>AA）、N-2-（ペルフロロオクチル）エチルアクリルアミド（poly-C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>AA）を用い、累積回数を除き上記実施例11と同様にして、疎水処理を行ったガラス基板上に1、2、4、6層の累積膜を作製し、動摩擦係数を測定した。荷重で連続11回往復動を行い摺動が安定する10回目の摩擦力から動摩擦係数を求めた結果1層～6層の累積膜で0.15の値が得られた。比較のため行ったガラス基板の動摩擦係数が0.7であったのに比べて著しく減少していることが判った。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

// G03F 7/027

識別記号

503

FI

H01L 21/30

502R